Aus dem landwirtschaftlich-technologischen Institut
der Universität Breslau.

Ueber das Vorkommen des Nononaphtens im Steinkohlenteer.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der hohen

philosophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau

eingereicht

und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht

von

Leon v. Mozdzenski.

Mittwoch, den 5. August 1908, Vormittags 11 Uhr

im Musiksaal

Vortrag:

„Erdöl-Industrie in Galizien (Oesterreich)".

und

Promotion.

ACAD
LUGD BAT
BIBL.

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1908.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau.

Referent: Geheimrat Professor Dr. **Ladenburg.**

Das mündliche Examen hat stattgefunden am 22. Juli 1908.

Meiner lieben Mutter

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545318_0090

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn

Prof. Dr. F. B. Ahrens

für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit, für sein Interesse daran, sowie für sein stetes Wohlwollen verbindlichst zu danken.

Dem Assistenten des landw.-techn. Instituts Herrn

Dr. Reinhold Baumert

spreche ich ebenfalls für Förderung meines Wissens, sowie für die Ratschläge bei der Ausführung meiner Arbeit meinen besten Dank aus.

Die organischen Verbindungen zerfallen in zwei grosse Gruppen: die eine umfasst die Fettkohlenwasserstoffe, oder Paraffine, der zweiten gehören die aromatischen Verbindungen an. Diese beiden Klassen unterscheiden sich in hohem Grade von einander. Es sind einige Versuche bekannt, die angestellt wurden, um die Verwandschaft zwischen den Paraffinen und den aromatischen Kohlenwasserstoffen nachzuweisen. Es existieren sogar einige Reaktionen, welche den genetischen Zusammenhang beider Körperklassen erkennen lassen. Den Übergang von den Fettkohlenwasserstoffen zu den aromatischen bilden die Verbindungen der Kohlenstoffatome mit geschlossenem Ringe, die Cycloparaffine oder Polymethylene, die 3—7 Kohlenstoffatome, im Molekül enthalten; zu diesen Körpern gehören die verhältnismässig noch wenig erforschten „Naphtene", die die allgemeine Formel $C_n H_{2n}$ besitzen. Der Übergang von der offenen Kohlenstoffkette zu dem geschlossenen Benzolring tritt uns klar vor Augen, wenn wir nachstehende Formeln betrachten:

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \rightarrow$$

Normales Hexan

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 - CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2 - CH_2 - CH_2 \end{array} \rightarrow C_6H_6$$

Hexanaphten Benzol

Der Übergang kann wirklich hergestellt werden; hierzu werden die Dibromide der Fettkohlenwasserstoffe

in einer Lösung von Toluol mit Natrium behandelt und die hierbei erhaltenen cyklischen Kohlenwasserstoffe mit Schwefel in Bombenröhren erhitzt[1]):

$$Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br + Na_2 =$$

$$2\,NaBr + \begin{array}{l} CH_2 - CH_2 - CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2 - CH_2 - CH_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 - CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2 - CH_2 - CH_2 \end{array} - 6H = C_6H_6$$

Die Verbindung

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 - CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2 - CH_2 - CH_2 \end{array}$$

wurde Cyklohexanon, Hexamethylen oder Hexanaphten genannt und man hielt sie zu der Zeit, als die Eigenschaften der Naphtene noch wenig bekannt waren für das erste Glied einer homologen Reihe von der allgemeinen Formel C_nH_{2n}.

Bis zu einer verhältnismässig kurz zurückliegenden Zeit waren die Resultate der Untersuchungen der Naphtene sehr unzulänglich und unsicher. Es waren viele organische Verbindungen bekannt, die sich durch ihr chemisches Verhalten stark von den Paraffinen und den aromatischen Verbindungen unterschieden. Man teilte sie besonderen Gruppen zu, wie die „Campfer" und „Terpene" oder man zählte sie zu solchen Körpern, mit denen sie nichts Gemeinsames hatten. So wurde z. B. der Inosit zn den Kohlehydraten, das Menthol zu den Kampfern gerechnet.

Als Hell und Medinger walachisches Erdöl untersuchten, bemerkten sie, dass sich in ihm sauerstoffhaltige Körper befinden, die von den Forschern Petrolsäuren ge-

---

[1]) Perkin jun., Journ. chem. coc. 53, 213, 1888; E. Haworth und Perkin jun. Chem. Ztg. 1894, S. 787; Markownikow und Spady, Journ. russ. phys. chem. Ges. 1887, S. 516.

nannt wurden. Sie beschränkten ihre Studien hierauf, doch gab das den Anlass zur Durchführung einer ganzen Reihe von Versuchen, um sich mit diesen Verbindungen näher bekannt zu machen.

Die wissenschaftlichen Arbeiten schritten auf diesem Gebiete nur langsam vorwärts, denn es war wirklich fast unmöglich aus der Fülle des Homologen, und Isomerengemenges die einzelnen Kohlenwasserstoffe in reinem Zustande zu erhalten. Die genaue Untersuchung dieser Verbindungen wies erst dann einen bedeutenden Fortschritt auf, als es gelang diese Körper auf synthetischem Wege darzustellen.

Etwas früher als Hell und Medinger gelangte Wreden im Jahre 1872 beim Erhitzen des Laktons der Oxykamphersäure mit Jodwasserstoff zum Kohlenwasserstoffe C_8H_{14} [1]) und später im Jahre 1877 [2]) erhielt er beim Erhitzen aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Jodwasserstoff in Bombenröhren auf 150—280° Kohlenwasserstoffe, die er, wie folgt, gruppierte:

		Siedepunkt	spez. Gew. (0°)
Hexahydrobenzol	C_6H_{12}	69°	0,760
Hexahydrotoluol	C_7H_{14}	97°	0,772
Hexahydroxylol	C_8H_{16}	118°	0,781
Hexahydrocumol	C_9H_{18}	135—138°	0,790
Hexahydrocymol	$C_{10}H_{20}$	153—158°	0,802

Wreden setzte voraus, dass die Reaktion so verlaufe, dass die doppelten Bindungen des Benzols sich lösen und zu jedem Kohlenstoffatom noch ein zweites Wasserstoffatom hinzutrete. Erst einige Jahre später wurde festgestellt, dass die Reaktion sich viel komplizierter gestaltete und dass sie mit einer Umlagerung des sechsgliedrigen Benzolkerns in einen fünfgliedrigen zusammenhänge.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 163, 336.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 187, 166.

Etwas früher als Wreden erhielt Baeyer[1]) mit Hilfe von Phosphoniumjodid ein Hexahydromesitylen C_9H_{18} und ein Tetrahydroterpen $C_{10}H_{20}$. Diese zur Darstellung der Hexahydrobenzole angewandten Methoden unterscheiden sich nicht von denen Berthelots[2]), der schon im Jahre 1867 auf Jodwasserstoff als ein stark reduzierendes Mittel hinwies.

Von grosser Bedeutung in der Entwicklungsgeschichte der Chemie der Naphtene war die Beobachtung Wredens, dass die hydrierten Kohlenwasserstoffe durch Salpetersäure in Nitroprodukte des Benzols und dessen Homologen übergehen[3]); es entsteht z. B. aus Hexahydrobenzol schon bei gewöhnlicher Temperatur Nitrobenzol, Hexahydroisoxylol jedoch gibt erst beim Erhitzen und mit einem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure Trinitroisoxylol. Beilstein und Kurbatow[4]) haben die Nitrierung auf verschiedene Fraktionen des kaukasischen Erdöls angewandt und sind zu Nitroverbindungen gekommen, wenn auch nur in geringer Menge.

Die chemischen Eigenschaften der Naphtene und ihre Beständigkeit gegen starke Reagentien, wie Salpetersäure, Schwefelsäure, Brom gab Veranlassung, sie anfangs zu den Paraffinen zu rechnen (Schutzenberg und Jonin)[5]). Ihre Beständigkeit ist jedoch nicht so gross, wie jene behauptet haben.

Unter den Forschern, die sich mit diesen Kohlenwasserstoffen mehr beschäftigt haben, nehmen Markownikow und Ogloblin eine hervorragende Stelle ein; welche lange Zeit hindurch zusammen die kaukasische Naphta untersuchten; im Verlaufe ihrer Untersuchungen kamen sie zur Überzeugung[6]), dass die von Beilstein

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 155, 266.

[2]) Bulletin t. 9, 1 Sem., p. 17; Journ. russ. phys. chem. Ges. 30, 152.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 187, 160, 167.

[4]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 24, 145.

[5]) Compt. rend. 91, 823. Ber. deutsch. chem. Ges. 1880 S. 2428.

[6]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 24, S. 145.

und Kurbatow vertretene Ansicht von hydrierten Benzolderivaten nicht allgemein richtig sei, und dass hier eine ganz neue Klasse von Verbindungen, von der allgemeinen Formel $C_n H_{2n}$ vorliege, denen Markownikow als erster den Namen „Naphtene“ [1]) gab. Diese Bezeichnung wurde beibehalten, da sie direkt auf die Naphta, auf die unerschöpfliche Quelle hinwies, aus der man die Naphtene leicht und in grosser Menge erhalten kann. Markownikow und Ogloblin stellten diese Behauptung auf, weil sie beim Nilrieren die von Wreden, Beilstein und Kurbatow beschriebenen Produkte nicht erhalten konnten. Beim Nitrieren von Nononaphten $C_9 H_{18}$ bekamen sie kaum 0,3 % eines Nitroproduktes, das mit Trinitromesitylen identisch war. Sie behaupteten deswegen, dass dies Nitroprodukt nur eine Beimischung eines aromatischen Kohlenwasserstoffes sei, die trotz gründlichen Reinigens der Naphta in ihr zurückgeblieben sei [2]). Als Konowadow später die von Baeyer gemachten Entdeckungen näher untersuchte, fand er, dass nicht nur Hexahydrobenzol, sondern auch Hexahydromesitylen Nitroprodukte zu liefern imstande ist. Damals wurde die Frage nach der Konstitution der Naphtene nochmals von Markownikow [3]) angeregt. Er bemerkte, dass beim Erhitzen der hochsiedenden Fraktionen des Petroleums mit Schwefel auf 210—230° Schwefelwasserstoff auftrat; als er denselben Versuch mit Oktonaphten wiederholte und das Reaktionsprodukt darauf nitrierte, erhielt er eine bedeutende Menge Trinitro-m-xylol [4]). Erklären lässt sich dieser Vorgang auf folgende Weise: Oktonaphten geht durch Erhitzen mit Schwefel in Metaxylol über, ein Vorgang, den man sich am leichtesten vorstellen kann, wenn man das Oktonaphten als Hexahydroxylol auffasst. Auf Grund

---

[1]) loc. cit.
[2]) Ber. deussch. chem. Ges. 1883, S. 1873.
[3]) Jonrn. russ. phys. chem. Ges. 1887, S. 516.
[4]) Ber. deutsch. chem. Ges. 20, S. 1851.

dieser Versuche kam Markownikow zu der Überzeugung, dass Naphtene und Hexahydrobenzole identische Verbindungen seien. Indessen schon im Jahre 1890 vervollständigte Markownikow seine Beobachtungen durch die Behauptung, dass die Naphtene nicht nur als hexahydrierte Benzole, sondern auch als diesen isomere Polymethylene zu betrachten seien. Zu letzterem Schlusse kam er dadurch, dass es ihm gelang, Heptanaphten aus Suberon $C_6H_{12} = CO$ zu erhalten[1]). Derselben Ansicht über die Naphtene war Aschan[2]), der sich vornehmlich mit der Untersuchung der Naphtensäuren beschäftigt hat.

Etwa zu derselben Zeit erhielt Kishner[3]) bei Wiederholung der Arbeiten Wredens durch Reduktion des Benzols mit Jodwasserstoff einen Körper, der weder mit Schwefelsäure Sulfoverbindungen, noch mit Salpetersäure Nitroprodukte lieferte. Kishner vermutete deshalb, dass Wreden kein reines Material angewendet habe und dass ausserdem beim Reduzieren des Benzols mit Jodwasserstoff eine molekulare Umlagerung auftrete. Auf Grund eines Vergleiches des Hexahydrobenzols von Wreden mit dem Kohlenwasserstoff C_6H_{12}, den Baeyer synthetisch aus Pimelinsäure erhalten hatte, kam Kishner[3]) zu dem Schlusse, dass ersteres überhaupt keinen Sechsring besitze, sondern ein Methylpentamethylen sei.

Spätere Arbeiten Markownikows[4]) bestätigten die Ansichten Kishners und wiesen darauf hin, dass der Benzolkern bei hohen Temperaturen durch Einwirkung von Jodwasserstoff in einen fünfgliedrigen Kern übergehen kann.

Mit der Untersuchung der Umlagerung eines sechs- in einen fünfgliedrigen Kern haben sich Markownikow, Palgunow und Kishner beschäftigt; die beiden zuerst

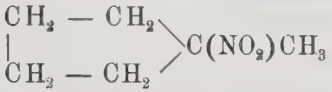
[1]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 1890, S. 77.

[2]) Lieb. Ann. Chem. 271, S. 231.

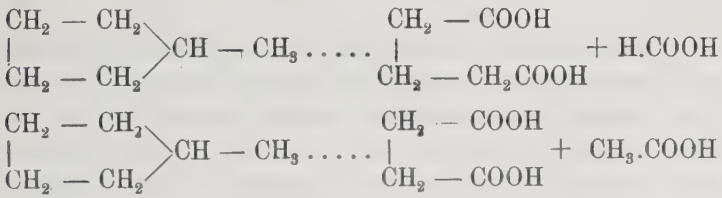
[3]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 26, S. 375; 29, S. 210, 531 584; Chem. Ztg. 1897, S. 491, 953.

[4]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 28, S. 125; Ber. 28, S. 1234.

genannten bewiesen[1]), dass das sog. Methylpentamethylen wirklich einen Fünfring besitze. Kishner[2]) aber hat das synthetisch erhaltene Hexahydrobenzol mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,075 oxydiert, wobei er die Anwesenheit der tertiären Gruppe >CH — nachgewiesen hat; Beim Nitrieren nämlich, das wie oben beschrieben ausgeführt wurde, erhielt er ein Nitroprodukt, das mit dem von Markownikow und Miller aus Erdöl erhaltenen Produkte identisch war:



Bei der Oxydation mit roter Salpetersäure erhielt er Ameisen-, Essig-, Bernstein- und Glutarsäure; diese Reaktion kann bei Annahme des Fünfringes durch folgendes Schema ausgedrückt werden;



Von anderen Ansichten, ist die von Brun[3]) beachtenswert, dass alle diese Verbindungen nur als Homologe des Pentamethylens aufzufassen seien und dass der Grund, dass sie häufig in Benzolabkömmlinge übergeführt werden können, nur in Umlagerungen bei hohen Temperaturen zu suchen sei. Wie schon oben erwähnt worden ist, hat Markownikow aus Oktonaphten durch Erhitzen mit Schwefel m-Xylol erhalten[4]). Die Umwandlung ist nach

---

[1]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 28, S. 125; Ber. 28. S. 1234.

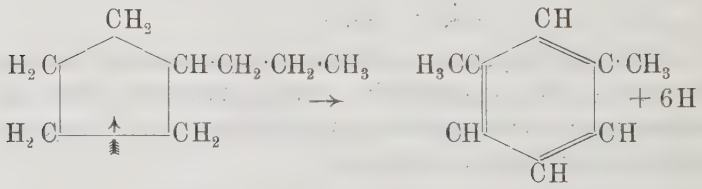
[2]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 28, S. 125; Chem. Ztg. 1887, S. 5491, 953.

[3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 31, S. 1803; Chem. Ztg. 1898, S. 900.

[4]) Ber. 20, S. 1851.

Bruhn so zu erklären, dass der Fünfring an einer Stelle gesprengt wird und, während der Schwefel den Dehydrogenisierungsprozess besorgt, ein Aufrollen der nunmehr mit einer freien Valenz ausgestatteten Kohlenstoffatome nach aussen stattfindet, wobei das an der Sprengstelle befindliche Kohlenstoffatom der Seitenkette unter Bildung des Benzolkerns eingreift (Ber. deutsch. chem. Ges. 31, S. 1803).

Aus Oktonaphten entsteht somit m - Xylol nach folgendem Schema:



Wenn diese Bruhn'sche Theorie auch sehr schön und einfach ist, so ist sie nicht einwandfrei, weil man beim Hydrieren des Benzols ausser einem fünfgliedrigen Ring noch eine sechsgliedrige Verbindung erhält, worauf die Arbeiten von Markownikow, Konowalow[1]), Zielinski[2]) und Kishner[3]), vornehmlich aber die Arbeiten Aschans[4]) hinwiesen. Letzterer hat die bei 50° siedende Fraktion des apscheronschen Erdöls mit Salpetersäure erhitzt und dabei Adipinsäure erhalten. Hierdurch ist die Anwesenheit von Hexamethylen bewiesen. Nach dem heutigen Stande der Forschung sind somit die Naphtene des Erdöls als Kohlenwasserstoffe aufzufassen, die zum mindesten drei verschiedenen Gruppen angehören und abgeleitet werden können:

---

[1]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 30, S. 153.
[2]) Ibid. 29, S. 502.
[3]) Ibid. 29, S. 302.
[4]) Ber. 32, S. 1769.

1. von den hexahydrierten Benzolen,
2. von einem fünfgliedrigen Kohlenstoffkern (Pentamethylen),
3. von einem sechsgliedrigen Kern (Hexamethylen).

Die Anwesenheit der Naphtene im Erdöl wurde zuerst von Lissenko[1]) im Jahre 1878 nachgewiesen; bei der Analyse des amerikanischen und kaukasischen Petroleums fand er, dass die bei gleicher Temperatur siedenden Fraktionen ein verschiedenes spez. Gew. haben und zwar die des kaukasischen Erdöls ein höheres. Hieraus schloss er, dass das amerikanische Petroleum anders zusammengesetzt sei als das kaukasische. Später haben Beilstein und Kurbatow[2]) festgestellt, dass sich in der apscheronschen Naphta ausser den Paraffinen noch Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel $C_n H_{2n}$ befinden, die einen vollkommen gesättigten Charakter besitzen. Diese Verbindungen — Naphtene genannt, wurden darauf fast in allen Erdölen nachgewiesen, doch als ihre beste Quelle gilt die Naphta von Bibi-Eibat und die von der apscheronschen Halbinsel (Balachany, Burachan etc.) Letzteres Erdöl gewährt bei der späteren Verarbeitung grössere Vorteile, da man aus ihm reinere Naphtene gewinnen kann.

Um Hexa- und Heptanaphten zu erhalten, nimmt man gewöhnlich Benzin vom spez. Gewicht 0,710–0,730; bei höheren Homologen — Kerosin. Die Reinigungsmethoden werden in ihren Einzelheiten von Markownikow[3]) beschrieben. Die Naphtene in reinem Zustande zu erhalten, ist äusserst schwierig, da sowohl Benzin, als auch Kerosin ausser den gesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen, Naphtene und deren Isomere, zuweilen auch noch Terpene enthalten können. Durch

---

[1]) Ber. 1878, S. 341.

[2]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 1883, S. 5; Dingl. Polyt. Journ. 267, S. 559.

[3]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 30, S. 56; Ann. Chem. Pharm. 301.

fraktionierte Destillation kann man diese Kohlenwasserstoffe nicht trennen, da die Siedepunkte der Naphtene, Naphtylene und Terpene sehr nahe bei einander liegen. Nach der ersten Destillation innerhalb 20° des in der Fabrik durch H_2SO_4 und HNO_3 gereinigten Kerosins, werden die einzelnen Fraktionen, zur Ermittelung des Produktes und zur Ausscheidung der Beimischungen, folgenden Operationen unterworfen, wobei als Reagentien dienen[1]):

1. eine ammoniakalische Silberlösung zum Nachweis der Azetylene.
2. H_2SO_4 + Alkohol (nach Baeyer): man löst den Kohlenwasserstoff in hochprozentigem Alkohol und setzt unter Kühlung ein gleiches Volum Schwefelsäure zu, wobei das Naphtylen eine blaue und das Terpen eine violette Färbung gibt.

Darauf folgt eine ganze Reihe von fraktionierten Destillationen mit einem Dephlegmator. Trotzdem kann man nicht mit Bestimmtheit sagen, dass die erhaltenen Kohlenwasserstoffe rein und ganz frei von anderen Verbindungen sind. Um chemisch reine Naphtene zu erhalten, schlägt man deswegen auch den Mittelweg ein.

Berthelot[2]) wies in seiner Arbeit über den Einfluss des Jodwasserstoffs bei hoher Temperatur die Möglichkeit des Überganges der Naphtene in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe nach: bei einer Temperatur von 280° erhielt er durch Einwirkung von konz. Jodwasserstoff auf Methylamin - Methan, auf Äthylamin-Äthan. Dieselbe Reaktion versuchten Markownikow und Tschitschkin auf Methylamidocyklopentan anzuwenden; sie erhielten einen Kohlenwasserstoff, dessen Siedepunkt und spez. Gew. mit Methylpentamethylen genau übereinstimmten. Dasselbe Resultat erzielt man durch Reduktion der entsprechenden Jodide oder Bromide mit Hilfe des Zink-

---

[1]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 30, S. 66.
[2]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 29, S. 281.
[3]) Loc. cit.

kupferpaares. Um ein Zinkkupferpaar zu erhalten, wird, nach Zielinski[1]) granuliertes Zink mit verd. Schwefelsäure so lange behandelt, bis die Oberfläche des Metalls matt wird; man spült es sodann mit Wasser ab und übergiesst es mit 1 %iger Kupfervitriollösung. Nach abermaligem Waschen und Trocknen setzt man das Jodid zu. Nun bringt man in den Kolben etwas verd. Salzsäure, lässt 5 -6 Stunden stehen, wiederholt den Salzsäurezusatz mehrere Male, wobei zum Schluss statt verdünnter rauchende Salzsäure genommen wird. Der Vorgang soll ungefähr zwei Tage dauern; nachdem er beendet ist, neutralisiert man das Reaktionsprodukt mit Alkali und destilliert mit Wasserdampf. Auf diese Weise erhält man ein Gemisch von Naphtenen und Naphtylenen, das fraktioniert und zur Entfernung der Naphtylene unter Zusatz von Soda mit 10 %iger Chamäleonlösung bis zur schwach roten Färbung versetzt wird. Die Naphtene werden nun mit Wasserdampf abgetrieben, über Chlorcalcium getrocknet und über met. Na destilliert. Eine andere Methode zur Gewinnung der Naphtene beruht nach Zielinski auf der Wirkung von Zinkstaub auf die entsprechenden Bromide und Jodide der Naphtene[2]). Zu diesem Zwecke erwärmt man die alkoholisch-wässrige Lösung der Jodide oder Bromide mit überschüssigem Zinkstaub zuerst auf dem Wasserbade, erhält dann einige Stunden im Sieden und destilliert zum Schlusse ab. Durch Zusatz von Wasser zu dem Destillate scheiden sich die Kohlenwasserstoffe ab und werden nach der Reinigung mit Schwefelsäure und alkalischer Kaliumpermanganatlösung völlig rein, in nahezu theoretischer Ausbeute gewonnen. In neuster Zeit ist es gelungen, einige Naphtene durch starke Abkühlung zum Krystallisieren zu bringen, wodurch sie sehr rein erhalten werden können[3]). Es ist bekannt, dass ein

[1]) Ber. 29, S. 408; 30, S. 1537.

[2]) Journ. russ. phys chem Ges. 1899, S 495: Ber 31, S. 3203

[3]) Markownikow, Journ. russ. phys chem. Ges. 1899, S. 357.

ganz geringer Zusatz eines Fremdkörpers, der weder auf das Resultat der Analyse, noch auf den Siedepunkt von Einfluss ist, auf den Schmelzpunkt stark einwirkt. Hexanaphten aus Naphta erstarrt z. B. nach Markownikow[1]) bei —46°; saugt man aber den Krystallbrei ab und kühlt wieder, so erstarrt der reine Kohlenwasserstoff schon bei —11°. Die Homologen des Hexanaphtens. Heptanaphten und Metaoktonaphten erstarren nicht einmal bei —79°.

Zur synthetischen Darstellung der Naphtene sind folgende Methoden bekannt:

1. Die direkte Hydrierung des Benzols mit Wasserstoff in Anwesenheit von erhitztem Nickel. Sabatier und Sandereus[2]) fanden, dass die Hydrierung des Benzols und seiner Homologen durch Erhitzen auf 250° in Anwesenheit von Nickel ohne Komplikationen verläuft, wobei die betreffenden Cyklohexane gebildet werden. Eine grosse Reihe von aromatischen Kohlenwasserstoffen konnte auf diesem Wege in die Hexahydroderivate übergeführt werden. Die Methode ist also zur Darstellung der Naphtene oder substituierten Cyklohexane allgemein anwendbar. Bei der ersten Reduktion wird gewöhnlich ein Gemisch des reduzierten und des unangegriffenen Kohlenwasserstoffes erhalten. Eine Wiederholung der Operation genügt zur Vollendung. Die Temperatur muss hierbei unter 300° gehalten werden, weil sonst eine Zersetzung der Naphtene stattfindet.
2. Die zweite Methode beruht auf der Hydrierung der aromatischen Verbindungen durch Jodwasserstoff. Kishner[3]) empfiehlt auf Grund einer Reihe von Versuchen, die er auf diesem Gebiet ausgeführt hat auf 1 cm.³ des Kohlenwasserstoffes 25 cm.³ IH vom spez. Gew. 1,96 – 1,98 zunehmen; die Einschmelz-

[1]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 31, S. 357.
[2]) Centralblatt 1901, I, 501, 817; II, 201.
[3]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 23, S. 20.

röhren sollen 24 Stunden auf 260—270° erhitzt werden. Das Reaktionsprodukt wird mit Alkali gewaschen mit Wasserdampf destilliert und mit Chlorcalcium getrocknet. Finden sich ausser den cyklischen Kohlenwasserstoffen Spuren von Benzol, so setzt man beim Erhitzen Triphenylmethan zu, welches mit Benzol eine krystallinische Verbindung gibt, die beim Erkalten ausfällt.

Ein wichtiges Ausgangsmaterial zur Darstellung der Hexamethylenderivate ist das Cyklohexanon oder Ketohexamethylen. Man erhält es nach Baeyer[1]) durch trockene Destillation des Kalksalzes der normalen Pimelinsäure mit Natronkalk:

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 - CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2 - CH_2 - CO \end{array}$$

Das Keton kann über den Alkohol in das entsprechende Jodid übergeführt werden. Letzteres gibt bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung, oder beim Erhitzen mit Jodwasserstoff den Kohlenwasserstoff C_6H_{12}. Von den Darstellungsmethoden der Naphtene seien hier nur die Synthesen des Nononaphtens erwähnt, das in direkter Beziehung zu vorliegender Arbeit steht.

Nononaphten wird erhalten:

1. Durch Erhitzen von Pseudocumol mit Jodwasserstoff und Phosphor in Bombenröhren auf 280° erhält man ein Nononaphten vom Siedepunkte 135—137° und dem spez. Gew. 0,7812 bei 0°[2]).
2. Entsteht der Kohlenwasserstoff aus Trimethylpimelinsäure durch Überführung in das Keton, den Alkohol und das entsprechende Jodid, welch letzteres bei der Reduktion das Trimethyl-1, 2, 5-Hexamethylen liefert.

---

[1]) Ann. Chem. 278, S. 100, 111; Journ. russ. phys. chem. Ges 27 S. 215

[2]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 19, S. 255

3. Hexahydromesitylen $C_6H_9CH_3$, 1—3—5 entsteht[1]) beim Erhitzen von Mesitylen mit Phosphorjodid. Das Nononaphten siedet bei 137° und hat bei 0° ein spez. Gew. von 0,7508, und 0,7652 bei 20°.

Eine Eigentümlichkeit der Naphtene ist, dass sie gegen chemische Reagentien, mit Ausnahme der Halogene, sehr beständig sind. Mit den Halogenen verbinden sie sich verhältnissmässig leicht. Bei der Oxydation mit Chromsäure zerfallen die Naphtene unter Bildung von bis jetzt noch unbekannten Oxydationsprodukten. Mit neutraler und alkalischer Kaliumpermanganatlösung bilden die Naphtene selbst beim Erhitzen während kurzer Zeit keine Oxydationsprodukte; erst nach sehr langem Erhitzen und Schütteln entstehen mentholähnliche Produkte, wobei sich höhere Kondensationsprodukte des Kohlenwasserstoffes bilden. Bis jetzt ist es nicht gelungen diese intermediären Oxydationsprodukte zu fassen, da sie, gleich nach ihrem Entstehen, weiter oxydiert werden. Auch durch den Sauerstoff der Luft werden die Naphtene langsam oxydiert.

Das beste Oxydationsmittel ist Salpetersäure. Verdünnte Säure wirkt sehr schwach ein, selbst beim Sieden; mit der Steigerung ihres spez. Gew. wird die Wirkung immer energischer und bei 100° wirkt die Säure vom spez. Gew. 1,5 schon sehr kräftig ein. Reines Hexanaphten gibt nach einem Versuche im kleinen zu urteilen, mit starker Salpetersäure nur Adipinsäure. Da das aus Naphta gewonnene Pentamethylen beim Erhitzen mit HNO_3 ausser den dabei entstehenden Nitroprodukten fast reine Glutarsäure gibt, so ist zu erwarten, dass die einfachen, keine Seitenketten enthaltenden cyklischen Kohlenwasserstoffe unter günstigen Bedingungen durch Salpetersäure fast vollständig in zweibasische Säuren übergehen, die die gleiche Zahl von Kohlenstoffatomen enthalten.

Brom wirkt auf die Naphtene sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch beim Erwärmen unter Abspaltung

[1]) Lieb. Ann. Chem. 155, S. 273.

von HBr ein; im Dunkeln findet keine Reaktion statt, dagegen verläuft sie sehr energisch in direktem Sonnenlicht. Gustavson[1]) hat gezeigt, dass die aromatischen Kohlenwasserstoffe sich mit Brom in Gegenwart von Spuren Aluminiumbromids ausserordentlich leicht in Perbromide überführen lassen. Die Reaktion geht nur dann ohne Komplikationen vor sich, wenn die Seitenketten des Kohlenwasserstoffs blos aus Methyl bestehen[2]), oder sie ist von Isomerisation begleitet. Als Beispiel der ersten Art kann das Heptanaphten dienen, das in Pentabromtoluol übergeht.

$$C_6H_{11}CH_3 + 8Br_2 = C_6Br_5 \cdot CH_3 + 11\,HBr.$$

Ebenso geht eins der Nononaphtene, 1-2-4-Trimethylnaphten in Tribrompseudocumol über. Dagegen geben alle Dimethylnaphtene, die den drei isomeren Xylolen entsprechen, dasselbe Tetrabrom-p-xylol. Im Kleinen führt man die Bromierung auf folgende Weise aus: einige Tropfen des Kohlenwasserstoffes werden mit Brom, in dem $^1/_{10}$ Milligramm Aluminium gelöst ist, versetzt. Nach einer halben Minute giesst man das Gemisch auf ein Uhrglas, wo sich nach dem Verdampfen des Broms nadelförmige Krystalle des Bromids ausscheiden. Der Kohlenwasserstoff und das Brom müssen vollständig trocken sein. Jedoch gelingt die Reaktion nicht mit allen Naphtenen: Okto- und Nononaphtene geben ziemlich leicht krystallinische Bromverbindungen, Heptanaphten und einige höhere Homologe dagegen nur unter etwas anderen Bedingungen.

Chlor wirkt auf die Naphtene um so leichter ein, je einfacher ihre Zusammensetzung ist: so kann man z. B. beim Durchleiten von Chlor durch Dekanaphtendampf zur Beschleunigung der Reaktion diese bei Sonnenlicht ausführen; die Chlorierung des Oktonaphtens muss man, um eine Verpuffung zu vermeiden, bei zerstreutem Tageslichte ausführen; das Heptanaphten reagiert mit Chlor nur an einem dunkeln Orte ruhig.

[1]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 1883, S. 401.
[2]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 30, S. 86.

Die Chlorierung kann in verschiedener Weise ausgeführt werden. Entweder man leitet einen Strom trockenen Chlors in die Dämpfe des schwach siedenden Kohlenwasserstoffs, der in zwei oder drei unter einander verbundenen Kolben verteilt ist. Nach etwa einer Stunde wird das Chlor in der entgegengesetzten Richtung durch die Kolben geleitet; nach zwei- bis dreistündigem Chlorieren wird das Reaktionsprodukt bis zu einer Temperatur, die um 10° höher ist, als der Siedepunkt des Kohlenwasserstoffes, — abdestilliert und das Destillat wieder chloriert. Oder man chloriert nach Rudewitsch[1]) mit feuchtem Chlor, indem man das Gas durch Absorptionsgefässe leitet, in denen der Kohlenwasserstoff auf Wasser schwimmt; während des Prozesses soll die Temperatur etwa 25—30° betragen. Im zweiten Falle erhält man im Reaktionsprodukte mehr Mono- und weniger Polychloride. In beiden Fällen müssen die Chloride nach der Destillation durch Ätzkali von anhaftendem HCl befreit und hermetisch verschlossen aufbewahrt werden.

Ausser der gewöhnlichen Darstellungsweise der Jodide aus den Alkoholen sind verschiedene Methoden zur Umwandelung der Chloride in Jodide versucht worden. Nach der Methode von Romburg[2]) werden die Chloride mit Calciumjodid auf 60—100° erhitzt. Als die beste hat sich die Methode von Lieben[3]) erwiesen: das Chlorid wird mit dem sechsfachen Volumen rauchender Jodwasserstoffsäure in Bombenröhren 24 Stunden lang auf 130—140° erhitzt. Ein Teil des Chlorids bleibt zwar unverändert, doch lässt sich das Jodid vom Chlorid fast vollständig trennen, wenn man das erhaltene Produkt mit Wasserdampf destilliert und das Ende des Kühlerrohres unter Wasser tauchen lässt; die leichteren Chloride steigen an die Oberfläche, während die Jodide zu Boden sinken.

---

[1]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 30, S. 67.
[2]) Rec. trav. chim. de Pays-Bas 1, S. 151.
[3]) Lieb. Ann. 331, S. 186

Sobald letzteres eintritt, destilliert man mit einem Dephlegmator bei 20—40 mm. Druck und erhält so gegen 60% der Theorie an reinen Jodiden.

Salpetersäure wirkt auf die Naphtene in zwei Richtungen ein: sie kann oxydieren und sie kann nitrieren; von der Oxydation war schon früher die Rede, hier sei nur die nitrierende Eigenschaft der Salpetersäure besprochen. Die Einwirkung der Salpetersäure haben Beilstein und Kurbatow[1]), Baeyer[2]), Wreden[3]), Markownikow und Oglobin[4]) auf die Naphtene angewandt und näher untersucht; sie benutzten dazu eine Salpetersäure vom spez. Gew. 1,38 und erhielten vollständige Oxydationsprodukte, selten aromatische Nitroprodukte. Häufig waren ihre Versuche resultatlos. Die späteren Arbeiten von Kishner[5]), Bergenheim[6]) und Wallach[7]) hatten auch keinen positiven Erfolg. Erst Beilstein und Kurbatow haben die Einwirkung von HNO_3 (1,38) auf das Heptanaphten der Naphta aus Baku näher untersucht. Neben Oxydationsprodukten erhielten sie einen Körper, der bei 210 - 215° siedete und nach ihrer Ansicht die Zusammensetzung $C_6H_{11}NO_2$ hatte. Durch Reduktion dieser Verbindung erhielten sie ein Amin, das sie aber nicht weiter untersuchten. Der bedeutendste Forscher auf diesem Gebiete war Konowalow, der eine zahllose Reihe von Versuchen ausgeführt hat[8]) Er gibt uns nicht nur das Verhältnis der Mischungen, sondern auch die Temperatur und die Dauer des Erhitzens an und zeigt uns so die besten Bedingungen zur Darstellung der Nitroprodukte der Naphtene.

---

[1]) Journ russ. phys. chem. Ges. 14, S. 145.

[2]) Ann. Chem. 155, S. 275.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 187, S. 160—167.

[4]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 1883, S. 237, 307; Ber. 1883 S. 1873.

[5]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 23, I, S. 151.

[6]) Ibid. 24. II, S. 25,

[7]) Ber. 25. S. 924.

[8]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 22, S. 4, 118; 25, S. 389, 472, 509.

Die Untersuchungen Konowalows haben gezeigt, dass man die besten Resultate erzielt, wenn man zu 4 ccm. des Kohlenwasserstoffs 20 ccm. HNO_3 vom spez. Gew. 1,075 gibt und auf 125—130° erhitzt. Aus den Tabellen Konowalows geht ferner hervor, dass um so stärker erhitzt werden muss je verdünnter die Säure ist. Um sich zu überzeugen, ob die Nitrierung in Bombenröhren unter Druck stattfinde, machte er Nitrierungsversuche in offenen Gefässen; hierbei erwies sich, dass man auch in offenen Gefässen nitrieren kann, doch erhält man dabei nur wenig Nitroprodukte, hauptsächlich aber Oxydationsprodukte. In grosser Menge entwickeln sich hierbei Stickoxyde; letztere besitzen jedoch in offenen Gefässen keine weitere Nitrierkraft, wie aus nachstehendem Versuche Konowalows hervorgeht: 20 gr. des Kohlenwasserstoffes wurden mit 60 gr. KNO_2 zum Sieden erhitzt und dann tropfenweise Eisessig zugefügt; hierbei entwickelten sich grosse Mengen von Stickoxyddämpfen, doch war das Naphten unverändert geblieben. Daraus folgt, dass Salpetrigsäureanhydrid ohne Druck nicht nitriert.

Die Reduktion der Nitroprodukte wird nach den allgemeinen Methoden ausgeführt, doch ist der Verlauf der Reaktion vom Reduktionsmittel abhängig. Reduziert man mit Zinn und Salzsäure so erhält man hauptsächlich Amin und nur wenig Keton. Beendigt wird die Reaktion auf dem Wasserbade mit einem Rückflusskühler unter häufigem Umschütteln. Hierauf wird das Gemisch mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt und das Keton mit Wasserdampf abgetrieben. Ist das Keton vollständig überdestilliert, so versetzt man den Kolbeninhalt mit konz Lauge bis zur stark alkalischen Reaktion und destilliert weiter mit Wasserdampf, bis das Destillat nicht mehr alkalisch reagiert. Da die niedrigeren Amidonaphtene mehr oder weniger leicht in Wasser löslich sind, muss man das Destillat mit HCl ansäuern und auf dem Wasserbade eindampfen. Hieraus wird die Base durch Zusatz von Ätzkali abgeschieden.

Die Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure geht langsam vor sich und es entstehen hierbei erhebliche Mengen von Keton. Lässt man cyansaures Silber auf Jodhydrine einwirken, so entstehen Amine[1]. Die anfangs gebildeten Isocyanäther werden entweder mit Alkali verseift, oder durch Erhitzen mit Wasser zerlegt.

$$C_9H_{17}N - CO + H_2O = C_9H_{17}NH_2 + CO_2$$

Eine weitere Darstellungsmethode der Amine besteht in der Reduktion der Nitrile der Polymethylencarbonsäuren, oder durch Behandlung der entsprechenden Säureamide mit Brom und Alkalilauge[2].

Die Amine der Naphtene sind farblose Flüssigkeiten, die sich beim Destillieren nicht zersetzen; ihre Siedepunkte liegen höher, als die der entsprechenden Amine der Fettreihe und steigen mit der Länge und Zahl der Seitenketten.

Wie schon früher erwähnt, bilden die Naphtene den Übergang von den Paraffinen zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen. Dies zeigt sich unter anderem auch in der Eigenschaft ihrer sekundären Verbindungen in ungesättigte Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel C_nH_{2-2n} und C_nH_{2n-4} überzugehen, die in ihrem Verhalten stark an die Terpene erinnern[3]. Im allgemeinen aber lehnen sich die Naphtene mehr an die Paraffine, als an die aromatischen Kohlenwasserstoffe an. Mit verdünnter Salpetersäure geben sie ebenso, wie die Fettkohlenwasserstoffe beim Erhitzen Nitroprodukte, während durch konz. HNO_3 weitgehende Oxydationsprozesse eingeleitet werden (wie Glutar-, Adipin-, Essig-, Buttersäuren).

Die Siedepunkte der Naphtene und Paraffine liegen nur bei den niedrigeren Gliedern nahe bei einander, einen Unterschied kann man erst bei den höheren Gliedern feststellen. Die Naphtene unterscheiden sich aber darin von den Paraffinen, dass sogar in ihrer bei 360° siedenden

---

[1]) Wischin, „Naphtene“ S. 25.

[2]) Ibid.

[3]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 24, S. 160.

Fraktion keine krystallinischen Produkte vorhanden sind; ferner ist das spez. Gew. der einzelnen Glieder mit gleicher Anzahl Kohlenstoffatome höher, als das der Paraffine. Auf letzterer Eigenschaft beruht eine Methode von Engler und Schneider[1]) zum Nachweis der Naphtene: vergleicht man die spezifischen Gewichte der Paraffine, Olefine, aromatischen Kohlenwasserstoffe und Naphtene mit gleicher Anzahl Kohlenstoffatome, so findet man, dass die Paraffine das niedrigste, die aromatischen Kohlenwasserstoffe das höchste spez. Gewicht besitzen, dazwischen liegen die Naphtene und Olefine.

Das Vorhandensein einer geschlossenen Kette tritt deutlich hervor in der Unfähigkeit der Naphtene direkte Additionsprodukte zu bilden, was sie auch in gewisser Hinsicht den Benzolen nähert. Der Übergang von den Naphtenen zu den aromatischen Verbindungen ist gegenwärtig durch folgende Umwandlungen festgestellt: beim Erhitzen der Naphtene in Bombenröhren auf 200° erhält man aromatische Kohlenwasserstoffe, die durch Behandeln mit einer Salpeter-Schwefelsäure-Mischung in Nitroprodukte übergeführt werden können. Oktonaphten gab so Trinitro-m-xylol[2]). Rauchende H_2SO_4 gibt bei andauerndem Schütteln mit Naphtenen aromatische Sulfosäuren; Br + $AlBr_3$ gibt mit Nononaphten z. B. Tribrompseudocumol; auf demselben Wege erhielt Spindler[3]) aus Neptnaphten C_7H_{14} Pentabromtoluol, und Iwanow[3]) aus Oktonaphten C_8H_{16}-Tetrabromparaxylol.

Die Naphta ist nicht die einzige Quelle der Naphtengewinnung; von Engler[4]) und seinen Schülern sind diese Verbindungen in fast allen, von ihnen untersuchten Erdölen in grösserer oder geringerer Menge nachgewiesen worden; sie finden sich auch in den durch Druckdestillation

[1]) Inaug.-Dissert. Karlsruhe 1888.

[2]) Ber. 20, S. 1850.

[3]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 24, S. 146.

[4]) Dingl, Polyt. Journ. 271, S 525; Dengler, Inaug.-Dissert. Karlsruhe 1898, S. 37.

erzeugten künstlichen Produkten. Armstrong und Miller[1]) haben diese gesättigten Kohlenwasserstoffe in dem, aus dem komprimierten „Pintsch-Gas“ kondensierten Oel gefunden. Auch unter den Produkten der trockenen Destillation gewisser organischer Substanzen sind Naphtene aufgefunden worden; so durch Renard[1]) in den Harzessenzen und durch Heusler[1]) im Braunkohlenteeröl. Das Vorhandensein der Naphtene im Steinkohlenteer ist bisher nicht festgestellt.

In vorliegender Arbeit befasste man sich mit der Lösung dieser Frage.

[1]) Journ. chem. Soc. 49, S. 90.

Ida- & Marienhütte, den 19. Februar 1908.
(b. Saarau i. Schl.)

Herrn cand. phil. L. von Możdżeński
Breslau.

Auf Ihren Wunsch bescheinigen wir Ihnen, dass die Herrn Professor Dr. F. B. Ahrens zur Bearbeitung übergebenen Abfallöle von der Nitroxylol - Bereitung aus unserer Anilinfabrik stammen. Dieselben wurden aus Nitroxylol durch Behandlung mit Wasserdampf abgeschieden. Das Nitroxylol erhielten wir in grossem Massstabe durch Einwirkung von Schwefelsäure und Salpetersäure auf Xylol, welches aus der oberschlesischen Steinkohlenindustrie gewonnen war Die Abfallöle stellen den Teil des Steinkohlenxylols dar, welcher der nitrierenden Wirkung des Säuregemisches entgangen war.

Hochachtungsvoll

Silesia, Verein chemischer Fabriken.

pr. Dr. E. Klingenstein u. W. Maeder.

Experimenteller Teil.

Die Substanz, die ich zur Untersuchung erhielt, stammt aus dem Steinkohlenteer; es waren Vorlauföle vom Nitroxylol, die bei einer Temperatur von 125—150° siedeten. Ich nehme das Resultat der Untersuchung vorweg, es wurde in dem Destillat Nononaphten gefunden. Damit sind zum ersten Male Naphtene im Steinkohlenteer gefunden worden.

Nach der Destillation der ganzen Substanz bis zu 150° wurde der Vorlauf einer zweifachen Nitrierung unterworfen, um auf diese Weise diejenigen Reste der aromatischen Verbindungen auszuscheiden, welche in der Substanz, infolge einer unvollständigen Nitrierung in der Fabrik zurückgeblieben waren.

Die Nitroprodukte wurden mit Hilfe eines Scheidetrichters von der Substanz getrennt, letztere zuerst mit Sodalösung, dann mit Wasser ausgewaschen, und über $CaCl_2$ sowie auch über feingepulvertem Na_2SO_4 getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene, reine und trockne Produkt wurde einer mehrfachen Destillation vermittelst Dephlegmatoren unterzogen, wobei sich eine bei 137—139° siedende Fraktion deutlich bemerkbar machte. Diese Fraktion war farblos, und besass ein

spez. Gew. von 0,7669 bei 15° (Westphalsche Wage) und
„ „ „ 0,7662 „ „ (Pyknometer.)

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,1190 gr. Substanz lieferten:
0,3714 gr. CO_2
0,1600 gr. H_2O

Berechnet für C_9H_{18} Nononaphten:	Gefunden:
C = 85,63 %	85,12 %
H = 14,38 %	15,04 %

Markownikow, Ogloblin und Konowalow[1]) haben das Nononaphten aus Erdölen isoliert und haben ebenfalls beobachtet, dass man bei der Analyse der Naphtene immer mehr H und weniger C erhält, wie es die Theorie erfordert. Da angenommen wurde, es käme davon, dass das Produkt nicht ganz trocken wäre, so wurde eine neue Portion desselben in einem Bombenrohr mit met. Na bei 150° 4 Stunden lang erhitzt und eine zweite ebenfalls mit met. Na in einem Kolben, der mit einem Rückflusskühler versehen war, 4 Stunden lang gekocht. Trotzdem blieb das Prozentverhältnis von C und H dasselbe:

0,1205 gr. Substanz lieferten (I)
0,3770 gr. CO_2
0,1567 gr. H_2O

dem entsprechen:
85,32 % C
14,55 % H

0,1105 gr. Substanz lieferten (II):
0,3453 gr. CO_2
0,1447 gr. H_2O

dem entsprechen:
85,23 % C
14,65 % H

Als Ausgangsmaterial wurde also eine Fraktion von 137—139° genommen und als Nononaphten angesehen;

[1]) Journ. russ. phys. chem Ges. 24, S. 153.

später wurde auch der Beweis erbracht, dass wirklich solche vorlagen. Um Nitroverbindungen und damit einen Übergang derselben in die entsprechenden Amine und ihrer Salze zu erhalten wurde die Substanz nitriert,

Die Nitrierung.

Mit dieser Reaktion beschäftigte sich besonders Konowalow bei seinen Arbeiten über Naphtene, die aus Naphta gewonnen waren. Auf seinen Untersuchungen fussend wurde zur Nitrierung HNO_3 vom spez. Gew. 1,075 verwandt, wobei auf 10 ccm. Substanz 50 ccm. HNO_3 genommen wurden. Die Erwärmung der Bombenröhren, welche 8 Stunden dauerte, wurde mit Hilfe eines besonderen Gasregulators ausgeführt, wobei die Temperatur beständig auf 125—130° gehalten wurde.

[Es ist besonders bemerkenswert, dass die angewandten Bombenröhren anfänglich bei der zweiten Zuschmelzung sprangen; es fand sich jedoch eine besondere Glasart, die sogar 10 Erwärmungen aushielt; die Analyse dieses Glases lieferte folgende Zahlen:

SiO_2	71,51 %
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	2, 3 %
CaO	12,89 %
K_2O	9,57 %
Na_2O	4,12 %

Die aus diesem Glase gezogenen Röhren besassen einen äusseren Durchmesser von 30 mm., sie waren von grüner Farbe und leicht schmelzbar.]

Der Druck in den Röhren war beim Öffnen meist sehr gross. Der Inhalt der Röhren wurde in einen Scheidetrichter gegossen, die Salpetersäure ausgeschieden, und die erhaltenen Nitroprodukte nach dem Auswaschen mit Sodalösung und Wasser vermittelst geschmolzenem K_2CO_3 und sodann mit $CaCl_2$ getrocknet. Das erhaltene Produkt wurde bis 150° destilliert; das Destillat (es war dies das Ausgangsmaterial, das bei 137—139° siedete)

wurde wiederum mit der entsprechenden Menge NHO_3 eingeschmolzen. Bei einer weiteren Destillation stieg die Temperatur rasch, wobei eine Zersetzung der Substanz eintrat. Auf diese Weise wurden ungefähr 150 gr. roher Nitroprodukte erhalten; die weitere Destillation wurde im Vakuum ausgeführt, wobei wiederum eine Menge nicht nitrierter Produkte abfielen. Nach mehrfacher Destillation im Vakuum ergab sich schliesslich eine Fraktion, die innerhalb einer Temperatur von 125 135° bei 40 mm. siedete.

Zwecks Untersuchung des Charakters des erhaltenen Nitroproduktes wurde sein Verhalten zu alkoholischer Natronlauge beobachtet, wobei sich zeigte, dass es in grosser Anzahl tertiäre in geringer sekundäre Nitroverbindungen enthielt; primäre waren dagegen nicht vorhanden. Dieselbe Erscheinung beobachtete Markownikow, nach dessen Ansicht, beim Nitrieren von Naphtenen, welche Seitenketten enthalten, meistens der tertiäre Wasserstoff substituiert wird, weshalb man jedesmal mehr tertiäre als sekundäre Nitroprodukte erhält.

Bei der Trennung der sekundären und tertiären Nitroprodukte wurde Natriumalkoholat angewandt, und zwar ein halbes Atom Natrium auf ein Molekül der Nitroverbindung. Um einen Überschuss von Alkohol, der die Ausscheidung des Nitroproduktes erschwert, zu verhindern, wurde ein Alkoholat solcher Art genommen, dass es bei Zimmertemperatur dickflüssig wurde. Dieses wurde den Nitroprodukten zugefügt, sodann die Mischung mit Wasser verdünnt bis keine Vermehrung der Trübung eintrat. Das tertiäre Nitroprodukt wurde durch Ausschütteln mit niedrig siedendem Petroleumäther vollständig von der wässrig-alkoholischen Lösung getrennt, sodann die Lösung des sekundären Produktes mit verdünnter Essigsäure angesäuert, bis sie sich zu trüben begann und hierauf Borsäure zugesetzt. Das sekundäre Nitroprodukt wurde auf zweifache Weise erhalten und zwar:

1. Durch Destillation der Lösung mit Wasserdampf.
2. Durch Ausschütteln mit Petroleumäther.

Beide Versuche ergaben dieselbe Ausbeute.

Sekundäres Nitroprodukt.

Das sekundäre Nitroprodukt ist nach der Destillation farblos, wird jedoch nach längerem Stehen gelb; es besitzt einen scharfen, charakteristischen Geruch. Das spez. Gew. ist 0,9778 bei 20°. Siedepunkt im Vakuum bei 15 mm. 115—120°, bei gewöhnlichem Druck 220—224°, wobei es sich zersetzt, Brechungskoeffizient —1,451 bei 20°.

Die Analyse lieferte folgende Resultate:

0,1253 gr. Substanz gaben:
0,2843 gr. CO_2
0,1166 gr. H_2O

Berechnet für $C_9H_{17}NO_2$:	Gefunden:
C = 63,12 %	63,32 %
H = 10,00 %	10,41 %
N = 8,21 %	

Stickstoffbestimmung:

0,1428 gr. Substanz lieferten:
11,2 ccm. bei 25° und 752 mm. dem entsprechen: 8,69 % N

Das Verhalten der sekundären Nitroprodukte zum Brom.

1 gr. der Nitroverbindung wurde in konz. KOH unter Erwärmen aufgelöst; hierzu fügte ich Brom unter Abkühlung hinzu bis eine dauernde Bromfärbung eintrat; der Überschuss an Brom wurde mit KOH ausgewaschen und das Ganze mit Wasserdampf überdestilliert; die farblose Ölschicht wurde mit $CaCl_2$ getrocknet und analysiert:

0,1432 gr. Substanz lieferten:
0,1068 gr. AgBr

Berechnet für $C_9H_{16}Br.NO_2$:	Gefunden:
Br = 31,97 %	31,74 %

Die Analyse ergab, dass keine doppelte Bindung im Molekül vorhanden war, denn sonst hätten sich zwei Bromatome anlagern müssen.

Tertiäres Nitroprodukt.

Über Chlorcalcium getrocknetes tertiäres Nitroprodukt siedete im Vakuum bei 12 mm. Druck bei 102—105°; der Vorlauf war farblos, bei längerem Stehen jedoch trat Gelbfärbung ein. Bei gewöhnlichem Druck siedete es unter Zersetzung bei 217—225°; spez. Gew. bei 20° 0,9766 (Westf. Wage) und 0,9771 bei 20° (Pyknometer); bei einer Kälte bis zu 15° gefriert es nicht; in H_2O, konz. HCl und KOH ist es unlöslich; der Brechungskoëffizient ist 1,449 bei 20°.

Die Analyse lieferte folgende Resultate:

0,1160 gr. Substanz gaben:
0,2690 gr. CO_2
0,1160 gr. H_2O

Berechnet für $C_9H_{17}NO_2$	Gefunden:
C = 63,12 %	63,24 %
H = 10,00 %	10,39 %

Die Darstellung der Amine.

Da man sekundäre und tertiäre Amine auf dieselbe Art erhält, so will ich ihre Darstellungsweise zusammen besprechen. Zur Reduktion wurde konz. HCl und Staniol verwendet und zwar vergrösserte sich die Ausbeute, wenn man höchstens 10 gr. des Nitroproduktes nahm. Um eine unvollständige Reduktion zu vermeiden, muss man die anderthalbfache Menge des berechneten Zinns nehmen. Die Reduktion muss man anfangs unter Kühlung vornehmen, und wenn alle Reduktionsmittel zugefügt sind in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben einige Stunden auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln erwärmen bis alles Nitroprodukt in Lösung gegangen ist,

und nur abgeschiedenes Keton ungelöst zurückbleibt. Das Reaktionsgemisch wurde mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt, und das Keton abdestilliert; darauf wurde konz. KOH bis zur stark alkalischen Reaktion hinzugefügt und weiter mit Wasserdampf destilliert. Das Amin wurde mit Hilfe eines Scheidetrichters von dem wässrigen Destillat getrennt, und das letztere, nach dem Hinzufügen von HCl stark eingedampft; das hier vorhandene Amin wurde mit gepulvertem KOH ausgeschieden und zu der Hauptportion zugefügt. Bei der oben beschriebenen Reduktionsmethode wurde Keton nur in minimaler Menge erhalten, sodass es eine weitere Untersuchung nicht gestattete. Die sekundären und tertiären Amine wurden zuerst über geschmolzenem KOH, dann über geschmolzenem BaO getrocknet und destilliert.

Die sekundären Amine siedeten bei 176—184° bei 745 mm.
„ tertiären „ „ „ 172 - 174° „ 752 mm.

Die Analyse der sekundären Amine lieferte folgende Resultate:

0,1072 gr. Substanz gaben:
0,2970 gr. CO_2
0,1348 gr. H_2O

Berechnet für $C_9H_{19}N$:	Gefunden
C = 76, 5 %	75,56 %
H = 13,56 %	14,07 %

Die Analyse der tertiären Amine:

0,1050 gr. Substanz lieferten:
0,2910 gr. CO_2
0,1050 gr. H_2O

Berechnet für $C_9H_{19}N$:	Gefunden:
C = 76, 5 %	75,58 %
H = 13,56 %	13,89 %

Da die Analysen und Siedepunkte beider Amine nicht sehr befriedigende Resultate gaben, so wurden die sekundären und tertiären Aminononononaphtene in pikrinsaure

Salze übergeführt, um nachher aus diesen die Base in möglichst reinem Zustande zu erhalten. Beide Amine gaben nur dann ein pikrinsaures Salz, wenn die Pikrinsäure in Benzol gelöst wurde; die Versuche mit einer wässrigen Pikrinsäurelösung waren nicht befriedigend, weil man dabei ein öliges Salz erhielt, das erst nach langem Stehen erstarrte.

Das Pikrinsalz des tertiären Amins.

Bei Umkrystallisierungsversuchen des Pikrats aus Benzol, zeigte es sich, dass nicht alles Pikrat, selbst beim Erwärmen sich auflöst. Der in Benzol unlösliche Teil löst sich aber in kochendem Wasser. Die tertiären Amine zerfallen also in solche, die sich in Benzol, und in solche, die sich in Wasser lösen. Die beiden Teile der tertiären Amine unterscheiden sich durch einige Eigenschaften, worauf weiter unten hingewiesen wird.

Der in Benzol lösliche Teil des Pikrats.

Das Pikrat wurde nach dem Zufügen von Wasser durch KOH zersetzt und die Base mit Wasserdampf überdestilliert. Die Base wurde im Scheidetrichter von der wässrigen Lösung getrennt, und über gepulvertem KOH getrocknet; um die Base möglichst wasserfrei zu erhalten, wurde sie in einem Kolben, der mit einem Rückflusskühler versehen war 3 Stunden mit geschmolzenem BaO zusammen erhitzt, und dann sogleich analysiert.

0,1074 gr. Substanz lieferten:
0,3020 gr. CO_2
0,1342 gr. H_2O

Berechnet für $C_9H_{19}N$:	Gefunden:
C = 76,50 %	76,69 %
H = 13,56 %	13,98 %

Das erhaltene Amin siedete mit konstanter Temperatur bei 175 - 176° und 760 mm. Das spez. Gew. beträgt 0,8205 bei 20°; der Brechungskoëffizient 1,447 bei 21°.

In hermetrisch verschlossenen Gefässen bleibt es eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit; bei längerem Stehen an der Luft wird es gelbgrün; aus der Luft nimmt es CO_2 auf; mit anorganischen Säuren raucht es stark, wobei sich Wärme entwickelt.

Salze des benzollöslichen Pikrats.

Das pikrinsaure Salz
$C_{15}H_{22}N_4O_7$.
Mol.-Gew. 370,33.

Mit in Benzol gelöster Pikrinkäure gibt das Amin ein pikrinsaures Salz, das in kaltem Wasser schwer löslich ist; aus der heissen wässrigen Lösung scheidet es sich beim Abkühlen teilweise in schweren öligen Tropfen ab, die bei längerem Stehen erstarren, teilweise in kleinen rhombischen Blättchen. Hieraus kann man also wiederum auf das Vorhandensein zweier im Verhalten verschiedener Pikrate schliessen. Das letzte, in rhombischen Blättchen sich abscheidende pikrinsaure Salz, hatte nach mehrfachem Umkrystallisieren einen Schmelzpunkt von 176 bis 177°, während er beim ersteren viel niedriger lag, auch ging hier das Schmelzen der Krystalle nicht glatt von statten.

Die Analyse ergab folgendes:

0,1196 gr. Substanz gaben:
0,2154 gr. CO_2
0,0650 gr. H_2O

Berechnet für obige Formel	Gefunden:
C = 48,61 %	49,12 %
H = 5,99 %	6,08 %

Das salzsaure Salz.
$C_9H_{19}.N.HCl$
Mol.-Gew. 177,615.

Es entsteht bei Einwirkung von konz. HCl auf das Amin. Es ist ein öliges Salz, das nicht krystallisiert;

man kann es jedoch erhalten, wenn man getrocknetes Chlorwasserstoffgas durch eine Lösung des Amins in Petroleumäther durchleitet. Das erhaltene farblose Salz färbt sich an der Luft gelb, und wird klebrig; nach dem Umkrystallisieren schmilzt es ungefähr bei 155°, was man übrigens nur schwer bestimmen kann.

Analyse (Chlorbestimmung):

0,2190 gr. Substanz gaben:
0,1719 gr. AgCl

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Cl = 19,96 %	19,41 %

Das Platindoppelsalz.

Das Amin gibt mit Platinchloridlösung anfänglich ölige Tropfen, welche bei längerem Stehen im Exsiccator offenbar ein platinsaures Salz in Form von ganz kleinen Krystallen abscheiden, die sich aber nicht analysieren lassen.

Das Golddoppelsalz

hierbei erhält man ebenso, wie beim Platindoppelsalz negative Resultate. Beim Hinzufügen von Goldchloridlösung wurde ein Salz erhalten, das zuerst ölig war, und dann erstarrte; bei längerem Stehen im Vakuumexsiccator wurde es klebrig; beim Trocknen zersetzte es sich schon bei niedriger Temperatur.

Das oxalsaure Salz.

$C_{20}H_{40}N_2O_4$.

Mol.-Gew. 372,384.

Mit einer wässrigen Lösung von Oxalsäure gibt das Amin ein oxalsaures Salz, das sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Äther löst. Das Salz krystallisiert in weissen Schuppen. Bei der Schmelzpunktbestimmung in einer zugeschmolzenen Kapillare nimmt es bei ungefähr 270° eine bräunliche Färbung an, worauf es sich zersetzt.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1062 gr. Substanz gaben:
0,2498 gr. CO_2
0,1070 gr. H_2O

Berechnet für ob. Formel:	Gefunden:
C = 64,45 %	64,15 %
H = 10,82 %	11,27 %

Der wasserlösliche Teil des Pikrats.

Das pikrinsaure Salz wurde ebenso, wie beim benzollöslichen Teil nach dem Hinzufügen von Wasser durch KOH zersetzt, und das Amin mit Wasserdampf destilliert. Das Amin wurde dann mit geschmolzenem KOH getrocknet, und drei Stunden lang mit geschmolzenem BaO zusammen in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben erhitzt und dann sofort analysiert.

Die Analyse ergab folgendes:

0,1090 gr. Substanz gaben:
0,3052 gr. CO_2
0,1332 gr. H_2O

Berechnet für $C_9H_{19}N$:	Gefunden:
C = 76,50 %	76,36 %
H = 13,56 %	13,67 %

Das so erhaltene Amin siedete bei 172—173° und 773 mm. (Barometerstand). Das spez. Gew. ist 0,8500 bei 20°, der Brechungskoëffizient beträgt 1,448 bei 20°; die Flüssigkeit ist völlig farblos, wird jedoch bei längerem Stehen gelb, sie nimmt Wasser und CO_2 auf und riecht stark nach Koniin.

Salze des wasserlöslichen Pikrats.

Das pikrinsaure Salz.

$C_{15}H_{22}N_4O_7$

Mol.-Gew. 370,33.

Es wurde als gelber, flockiger Niederschlag erhalten beim Zusatz von benzolischer Pikrinsäurelösung zum

Amin. Das Pikrat konnte aus Wasser umkrystallisiert werden, da es sich darin verhältnismässig schwer löst. Nach dreimaligem Umkrystallisieren und langsamen Abkühlen gelang es dieses Salz in Gestalt von ziemlich grossen länglichen Krystallen zu erhalten; der Schmelzpunkt lag höher, als beim benzollöslichen Teil des Pikrats. und zwar bei 187—188°. Die Analyse ergab folgendes:

0,1550 gr. Substanz lieferten:
0,2756 gr. CO_2
0,0820 gr. H_2O

Berechnet für ob. Formel:	Gefunden:
C = 48,61 %	48,49 %
H = 5,99 %	5,92 %

Das salzsaure Salz

$C_9H_{19}N.HCl$

Mol.-Gew. 177,62.

Mit konz. HCl gibt das Amin ein salzsaures Salz, doch gelang es nicht, es zu krystallisieren; beim Eindampfen im Vakuumexsiccator entsteht eine dickflüssige Masse, die mit einem Häutchen von Krystallen bedeckt ist. Man kann aber ein krystallinisches Salz erhalten, wenn man vollständig trockenes HCl-Gas in eine Lösung des Amins in Petroleumäther einleitet; es scheidet sich sofort unter Erwärmung ein Salz aus, sodass man zur Abkühlung schreiten muss. Das schnell entstandene Salz löst sich bald auf und nun nach kurzer Zeit bilden sich bleibende, kleine, durchsichtige, glänzende Krystallblättchen von kubischer Form. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt dieses Salz bei 184—185°; es ist beständig und zersetzt sich nicht an der Luft.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

0,1710 gr. Substanz gaben:
0,1404 gr. AgCl

Berechnet für ob. Formel:	Gefunden:
Cl = 19,96 %	20,15 %

Das Platindoppelsalz

$(C_9H_{19}N.HCl)_2PtCl_4$

Mol.-Gew. 691,9.

Als gelber flockiger Niederschlag fällt es beim Hinzufügen von Platinchloridlösung zur Lösung des salzsauren Amins aus. Aus heissem Wasser lässt es sich in Form von orange-gelben, couvertförmigen Krystallblättchen erhalten. Bei 290° zersetzt es sich ohne zu schmelzen.

Analyse (Platinbestimmung):

0,1102 gr. Substanz gaben:
0,0308 gr. Pt

Berechnet für ob. Formel:	Gefunden:
Pt = 28,15 %	27,95 %

Das Golddoppelsalz

$C_9H_{19}N.HCl.AuCl_3$

Mol.-Gew. 481,20

wurde beim Zufügen von Goldchloridlösung zu der Lösung des Amins in konz. HCl als rotgelber, flockiger Niederschlag erhalten; es krystallisiert ähnlich, wie das platinsaure Salz. Der Schmelzpunkt liegt bei 193 –194°, wobei eine Zersetzung eintritt.

Analyse (Goldbestimmung):

0,0963 gr. Substanz lieferten:
0,0396 gr. Au

Berechnet für ob. Formel:	Gefunden:
Au = 40,98 %	41,12 %

Das oxalsaure Salz

$C_{20}H_{40}N_2O_4$

Mol.-Gew. 372,38

fällt als weisse amorphe Masse beim Zufügen von wässriger Oxalsäurelösung zu dem Amin. Das Salz löst sich

sehr leicht in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, besitzt also dieselben Eigenschaften, wie die Oxalsäure selbst. Um ein oxalsäurefreies Salz zu bekommen, muss man einen Überschuss der Base anwenden. Aus Wasser lässt es sich in Form von weissen Schuppen erhalten, die sich bei 265° zersetzen, ohne zu schmelzen.

Die Analyse ergab folgendes:

0,1006 gr. Substanz gaben:
0,2382 gr. CO_2
0,0992 gr. H_2O

Berechnet für ob. Formel:	Gefunden:
C = 64,45 %	64,57 %
H = 10,82 %	11,03 %

Die sekundären Amine.

Die sekundären Amine wurden, wie schon oben erwähnt in ein Pikrat umgewandelt; dieses Salz konnte man aber nicht, wie die tertiären Salze in einen in Benzol und in einen in Wasser löslichen Teil trennen, da sich alles in Benzol löste. Das Pikrat wurde, wie das der tertiären Amine mit KOH zersetzt, und die Base mit Wasserdampf abdestilliert; das von der wässrigen Lösung getrennte Amin wurde über geschmolzenem KOH getrocknet und mit geschmolzenem Ba O zusammen in einem Kolben 3 Stunden lang gekocht und bald darauf analysiert.

Die Analyse ergab folgendes:

0,1723 gr. Substanz lieferten:
0,4827 gr. CO_2
0,2104 gr. H_2O

Berechnet für $C_9H_{19}N$:	Gefunden:
C = 75,50 %	76,41 %
H = 13,56 %	13,66 %

Die sekundären Amine siedeten bei 175—177° und 748 mm. Barometerstand; ihr spez. Gew. war 0,8314 bei 20°; der Brechungskoëffizient ist 1,445 bei 20°. Die

Flüssigkeit ist vollkommen farblos, und bleibt es in zugeschmolzenen Gefässen; an der Luft färbt sie sich grünlich-gelb. Mit anorganischen Säuren verbindet sich das Amin sehr energisch unter Wärmeentwickelung; sie zieht CO_2 aus der Luft an, und raucht beim Zutritt flüchtiger Säuren.

Die Salze des sekundären Amine.

Das pikrinsaure Salz

$C_{15}H_{22}N_2O_7$

Mol.-Gew. 370,33

Es wurde als gelber flockiger Niederschlag auf Zusatz von benzolischer Pikrinsäurelösung zu dem Amin erhalten. Es löst sich nur schwer in Benzol und in kaltem Wasser. Aus heisser wässriger Lösung scheidet sich das Salz in kleinen Schuppen aus; beim langsamen Abkühlen in viereckigen Blättchen; nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser schmolz das Pikrat bei 173—174°.

Die Analyse ergab folgendes:

0,1356 gr. Substanz gaben:
0,2434 gr. CO_2
0,0725 gr. H_2O

Berechnet für ob. Formel:	Gefunden:
C = 48,61 %	48,95 %
H = 5,99 %	5,99 %

Das salzsaure Salz.

Dieses Salz erhielt man beim Einleiten von trocknem HCl-Gas in in Petroleumäther gelöstes Amin; dabei jedoch erhält man keine Krystalle. Beim Abdampfen des Petroleumäthers und beim Trocknen im Vakuumexsiccator über konz. H_2SO_4 scheidet sich das salzsaure Salz als dickflüssige klare Masse aus, die nicht weiter erstarrt, und die oben scheinbar von einem Häutchen überzogen

ist; diese dicke Flüssigkeit löst sich sehr leicht in Benzol, Alkohol, Äther, aber aus allen diesen Lösungen erhält man trotz langem Stehenlassen im Vakuumexsiccator kein krystallinisches Produkt.

Das Platindoppelsalz.

$(C_9H_{19}N \cdot HCl)_2PtCl_4$

Mol.-Gew. 691,9

Es fällt aus auf Zusatz von Platinchloridlösung zu der Lösung des Amins in konz. Salzsäure, als orangegelber flockiger Niederschlag. Aus heissem Wasser lässt es sich in Form von gelben, glänzenden Blättchen und Nadeln erhalten; ohne zu schmelzen verkohlt es bei 290°.

Analyse (Platinbestimmung):

0,1120 gr. Substanz gaben:
0,0315 gr. Pt

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Pt = 28,15 %	28,12 %

Das Golddoppelsalz.

$C_9H_{19}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$

Mol.-Gew. = 481,204

Es wurde auf die gewöhnliche Art durch Zufügen von Goldchloridlösung zur Lösung des salzsauren Salzes, als amorphe, gelbe Masse erhalten. Da es von klebriger Konsistenz war, konnte man ihren Schmelzpunkt nicht bestimmen; es wurde im Vakuumexsiccator so lange getrocknet bis es keine Gewichtsabnahme mehr zeigte und darauf analysiert.

Analyse (Goldbestimmung):

0,1342 gr. Substanz lieferten:
0,0551 gr. Au

Berechnet für ob. Formel:	Gefunden:
Au = 40,98 %	40,98 %

Das oxalsaure Salz

$C_{20}H_{40}N_2O_4$

Mol.-Gew. 372,38

Dies Salz erhält man nur bei einem grossen Überschuss an Base, es ist also neutral; in Wasser ist es leicht löslich; beim Abkühlen einer heissen wässrigen Lösung scheidet es sich in Gestalt schneeweisser, glänzender Schuppen aus. Der Schmelzpunkt ist nicht bestimmbar, weil bei einer Temperatunr von über 265° Zersetzung eintritt, wobei wahrscheinlich die Base ausgeschieden wird.

Die Analyse ergab folgendes:

0,1231 gr. Substanz lieferten:
0,2902 gr. CO_2
0,1224 gr. H_2O

Berechnet für ob. Formel:	Gefunden:
C = 64,45 %	64,29 %
H = 10,82 %	11,12 %

Oxydationswirkung der Salpetersäure vom spez.-Gew. 1,075 auf Nononaphten.

Die zum Nitrieren der Naphtene verwandte Salpetersäure (spez.-Gew. 1,075) wurde jedesmal nach Öffnung der Röhren von den Nitroprodukten geschieden, und letztere auf dem Wasserbade zu einer syrupartigen Masse eingedampft; darauf mit Wasser verdünnt und wieder eingedampft; dies geschah mehrere Male, um die Salpetersäure zu vertreiben. Die so erhaltene Substanz bestand aus einer öligen Flüssigkeit und aus Krystallen. Diese wurden abgesaugt nnd mit Äther gewaschen. Sie waren leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther und Aceton, auch liessen sie sich destillieren. Sie schmolzen bei 183—184°.

Die Analyse ergab folgendes:

0,1910 gr. Substanz lieferten:
0,1268 gr. CO_2
0,0598 gr. H_2O

dem entsprechen:

C = 41,08 %
H = 5,26 %

Die Ergebnisse der Analyse entsprechen fast vollkommen der Formel $C_4H_6O_4$, welche der Bernsteinsäure zukommt, deren Prozentgehalt theoretisch 40,66 % C und 5,12 % H beträgt. Die physikalischen Eigenschaften, von denen vorher die Rede war, sowie die Destillierbarkeit weisen ebenfalls auf die Bernsteinsäure hin Zum Beweise, dass diese Substanz wirklich Bernsteinsäure ist, wurden einige Salze gemacht.

Das Silbersalz
$C_4H_4O_4Ag_2$
Mol.-Gew. 331,9

Die vermutliche Bernsteinsäure wurde in Wasser gelöst, mit NH_4OH neutralisiert und auf dem Wasserbade bis zur neutralen Reaktion stark eingedampft; nach dem Zufügen von Silbernitrat bildete sich ein gelbes, amorphes Silbersalz, welches sich nicht krystallisieren liess. Dieses Salz wurde im Vakuumexsiccator getrocknet und dann analysiert.

Die Analyse ergab folgendes:

0,1941 gr. Substanz gaben:
0,1673 gr. AgCl

und

0,1336 gr. Substanz gaben:
0,0734 gr. CO_2
0,0216 gr. H_2O

Berechnet für ob. Formel:	Gefunden:
C = 14,46 %	14,98 %
H = 1,92 %	1,81 %
Ag = 65,04 %	64,78 %

Das Ammoniumsalz

$C_4H_9O_4N$

Mol.-Gew. 135,09

Die krystallinische Substanz wurde mit NH_4OH versetzt, und auf dem Wasserbade vollkommen eingedampft, wodurch man ein Ammoniumsalz in Gestalt kleiner länglicher Krystalle erhielt, deren Schmelzpunkt bei vollkommener Trockenheit der Krystalle bei 140° lag. Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,1168 gr. Substanz lieferten:
0,1506 gr. CO_2
0,0740 gr. H_2O

Berechnet für ob. Formel:	Gefunden:
C = 35,52 %	35,17 %
H = 6,71 %	7,09 %

Dies entspricht der Formel:

$CH_2 — COOH$
$CH_2 — COONH_4$

Das Baryumsalz

$C_4H_4O_4Ba$

Mol.-Gew. 253,46

Aus der in Wasser gelösten Bernsteinsänre wurde nach dem Zufügen von Baryumchlorid ein Baryumsalz erhalten, das einen weissen, sehr feinen Niederschlag bildete; der Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden, da es ohne zu schmelzen verkohlte.

Analyse (Baryumbestimmung):

0,1217 gr. Substanz lieferten:
0,1116 gr. $BaSO_4$

Berechnet für ob. Formel:	Gefunden:
Ba = 54,20 %	53,97 %

Aus den eben beschriebenen Analysen ergibt sich, dass das krystallinische Produkt, das unter Einwirkung

von NHO_3 (spez. Gew. 1,075) auf Nononaphten in zugeschmolzenen Röhren, also unter Druck entstanden, reine Bernsteinsäure war.

Ausser der krystallinischen Bernsteinsäure, wurden, wie oben erwähnt noch ölartige Säuren gefunden, die mit Ammoniak auf dem Wasserbade stark eingedampft und mit Silbernitrat als Silbersalze ausgefällt wurden. Diese Silbersalze liessen sich nicht umkrystallisieren und zersetzten sich beim Trocknen im Trockenschrank.

Die Analysen ergaben folgendes:

0,1300 gr. Substanz lieferten:
0,1032 gr. CO_2
0,0344 gr. H_2O

das entspricht:
C = 21,64 %
H = 2,95 %

Silberbestimmung:

0,2587 gr. Substanz lieferten:
0,1475 gr. AgCl

das entspricht: 57,01 %

Silberbestimmung als met. Ag:

0,1255 gr. Substanz lieferten:
0,0719 gr. Ag

das entspricht: 57,29 %

Aus den Resultaten der Analysen war es unmöglich eine empirische Formel aufzustellen, wahrscheinlich sind verschiedene Säuren vorhanden, die bei der Nitrierung der Naphtene mit Salpetersäure in Bombenröhren neben der Bernsteinsäure entstanden sind.

Oxydationswirkung von Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) auf Nononaphten.

Beim Erwärmen der Naphtene mit konz. HNO_3 bei gewöhnlichem Druck entstehen nach Konowalow[1]) neben

[1]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 25, S. 389

einer sehr geringen Menge von Nitrokörpern, überwiegend Oxydationsprodukte. Die Substanz wurde in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit NHO (1,5) so lange erwärmt, bis sich keine Stickoxyddämpfe mehr entwickelten. Der Kolbeninhalt wurde nach dem Verdünnen mit zwei Volumen Wasser abdestilliert, wobei die Vorlagen nach bestimmter Zeit gewechselt wurden. Die einzelnen Fraktionen wurden mit NH_4OH neutralisiert, stark eingedampft und in Silbersalze übergeführt. Beim Zufügen von $AgNO_3$ erhielt man einen weissen, käsigen Niederschlag, der sich an der Luft intensiv gelb färbte. Nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol, Äther und Trocknen im Vakuumexsiccator wurde derselbe analysiert.

Die Analysen ergaben folgendes:

0,2107 gr. Substanz lieferten:
0,1883 gr. CO_2
0,0644 gr. H_2O

Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$	Gefunden:
C = 24,62 %	24,37 %
H = 3,62 %	3,42 %

Silberbestimmung:

0,1861 gr. Substanz lieferten:
0,1366 gr. AgCl

Berechnet: 55,36 % Ag Gefunden: 55,25 % Ag

Silberbestimmung als met. Silber:

0,0882 gr. Substanz lieferten:
0,0488 gr. Ag.

Berechnet: 55,36 % Ag Gefunden: 55,33 % Ag

Die Resultate das Analysen entsprechen der Formel $C_4H_8O_2$, welche der Buttersäure eigen ist, was man auch an dem charakteristischen Geruch, den die beiden ersten Destillate besassen, feststellen konnte. Da andere Säuren nicht gefunden wurden, muss angenommen werden, dass das Nononaphten bei gewöhnlichem Druck unter Einwirkung von konz. HNO_3 nur Buttersäure als Oxydationsdrodukt ergibt.

Darstellung von Chloriden.

Das aus $KMnO_4$ und HCl erhaltene Chlor wurde zudurch H_2O und dann durch zwei mit einander verbundene Waschflaschen geleitet; in der ersten Waschflasche befand sich über Wasser die Substanz, in der zweiten war nur Substanz vorhanden; dies wurde deswegen gemacht, weil das Chlorieren mit feuchten Chlor eine bessere Ausbeute an Chloriden gibt. Das Chlorieren wurde bei zerstreutem Tageslicht und bei einer Temperatur von 30° jedoch ohne Erwärmung ausgeführt, weil die unter der Einwirkung des Chlors sich entwickelnde Wärme mehr oder weniger die erforderliche Temperatur erzeugte. Die während der Reaktion nach Mass der Sättigung mit Chlor sich gelbfärbende Substanz, wurde nach einiger Zeit farblos, worauf sie energisch Chlor absorbierte. Das erhaltene Produkt wurde mit Wasser, Sodalösung und wieder mit Wasser ausgewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet und im Vakuum destilliert. Eine mehrmalige Destillation ergab eine Faktion, die konstant bei einem Druck von 40 mm, bei 103 - 104° siedete; bei gewöhnlichem Druck siedete sie bei 185°. Die erhaltenen Chloride waren farblose Flüssigkeiten von scharfem Geruch, die sich an der Luft dunkel färbten; sie besassen ein spez. Gewicht von 0,9229 bei 20° und von 0,9492 bei 0°.

Analyse:

0,1218 gr. Substanz gaben:
0,3010 gr. CO_2
0,1232 gr. H_2O

Chlorbestimmung nach Carius:

0,2484 gr. Substanz gaben:
0,2248 gr. AgCl

Berechnet für $C_6H_{17}Cl$:	Gefunden:
C = 67,25 %	67,40 %
H = 10,67 %	11,31 %
Cl = 22,08 %	22,38 %

Die Bromierung.

Um ein Bromid zu erhalten, wurde Nononaphten mit der theoretischen Menge Brom versetzt und zuerst auf dem Wasserbade, dann über einer gewöhnlichen Gasflamme so lange erhitzt, bis die Entwickelung von HBr aufhörte und die Mischung klar wurde. Hierauf wurde die mit Soda und Wasser gewaschene, durch $CaCl_2$ getrocknete Substanz im Vakuum destilliert. Anfangs destillierte bei 60° und 40 mm. reines Nononaphten über; dann stieg die Temperatur plötzlich, wobei sich die Substanz unter Bildung von HBr-Dämpfen und einer harzigen Masse zersetzte. Auch folgende Versuche Bromide zu erhalten, führten zu negativen Resultaten z. B. durch Extrahieren der Bromprodukte mit Äther und Destillieren mit Wasserdampf; beim darauffolgenden Destillieren im Vakuum trat immer eine starke Entwickelung von Bromwasserstoff unter Verkohlung und Verharzung des Rückstandes ein. Nononaphten gibt keine Bromide.

Die Ueberführung des Nononaphtens in Pseudocumol.

Die Reaktion Gustavsons, d. h. die Einwirkung von Brom in Gegenwart von Aluminiumbromid auf aromatische Verbindungen lässt sich auch bei den Naphtenen anwenden. Hierbei wurde ein krystallinisches Produkt erhalten, welches alle Eigenschaften von Tribrompseudocumol besass. Die Ausbeute jedoch liess bei Anwendung von $AlBr_3$ als Katalysator viel zu wünschen übrig. Ungleich leichter und einfacher vollzieht sich die Reaktion, wenn man statt $AlBr_3$ feingepulvertes Eisen benutzt. Auf 1 gr. Substanz werden 4 Gewichtsteile Brom und sehr wenig Eisen genommen. Der Kolben wurde auf dem Wasserbade erwärmt und das Ganze 24 Stunden stehen gelassen; zu bemerken ist, dass nicht nur das Erwärmen, sondern auch das lange Stehenlassen auf die Entstehung des Bromproduktes vorteilhaft einwirkt. Nachdem die Bromwasserstoffentwicklung aufgehört hatte, wurde der-

Inhalt des Kolbens mit H_2O und KOH ausgewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und im Vakuum destilliert. Zuerst destillierte reiner Kohlenwasserstoff über und die Destillation ging ruhig von statten; dann aber begann das zurückgebliebene Bromprodukt zu krystallisieren, die Destillation wurde jetzt unterbrochen. Beinahe der ganze Kolbeninhalt ging in kleine glänzende Krystallnadeln über. Nach dem Absaugen des Krystallbreis und dem Auswaschen desselben, wurde das krystallinische Produkt aus Eisessig umkrystallisiert: bei langsamen Abkühlen schied es sich in ganz feinen, schneeweissen Fäden aus. Das Produkt sintert bei 231° zusammen und schmilzt bei 234°.

Die Analysen ergaben folgende Resultate

0,2812 gr. Substanz lieferten:
0,2330 gr. CO_2
0,0496 gr. H_2O

Brombestimmung nach Carius:

0,2214 gr. Substanz gaben:
0,3509 gr. AgBr

Berechnet für Tribrompseudocumol

$C_9H_9Br_3$ (Mol.-Gew. 356,94):	Gefunden:
C = 30,25 %	29,85 %
H = 2,54 %	2,63 %
Br = 67,21 %	67,44 %

Analyse nach Dennstedt:

0,1003 gr. Substanz lieferten:
0,1098 gr. CO_2
0,0242 gr. H_2O
0,0676 gr. Br

dem entsprechen:

C = 29,74 %
H = 2,68 %
Br = 67,40 %

Die Resultate der Analysen, der Schmelzpunkt und die physikalischen Eigenschaften, wie die Schwerlöslichkeit in Wasser, heissem Alkohol, Eisessig, die leichte Löslichkeit dagegen in $CHCl_3$, Äther, CS_2, wie auch die Fähigkeit zu sublimieren weisen auf Tribrompseudocumol hin.

Lebenslauf.

Ich, Leon von Możdżeński, kathol. Konfession, geboren 12. Mai 1881 zu Kielce in Russisch-Polen, als Sohn des Notarius Stanislaw von Możdżeński † und seiner Ehefrau Apolonia geb. von Lipska. Vom neunten Jahre ab besuchte ich das Gymnasium zu Kielce, welches ich im Jahre 1900 mit dem Reifezeugnis verliess. Alsdann wurde ich an der Universität zu Warschau immatrikuliert, wo ich 9 Semester Naturwissenschaften, speziell Chemie studierte.

Infolge Schliessung der Universität, setzte ich mein Studium an der Breslauer Universität vom Sommersemester 1905 bis zum Wintersemester 1908 fort. Im Jahre 1906 bestand ich mein chemisches Verbandsexamen. Während den Osterferien 1907 bestand ich mein naturwissenschaftliches Staatsexamen an der Universität Dorpat (Juriew).

In den letzten Semestern während meiner Studienzeit zu Breslau beendete ich die vorliegende Arbeit.